

### "Alkalisches Zink-Nickelbad"

Die Erfindung betrifft ein Galvanikbad zum Auf/bringen von Zink-Nickel-Überzügen mit einer Anode, einer Kathode und einem alkalischen Elektrolyt n.

5

Es ist bekannt, elektrisch leitende Werkstoffe zur Verbesserung deren Korrosionsbeständigkeit mit Zink-Nickel-Legierungen zu überziehen. Dazu wird in herkömmlicher Weise ein saures Elektrolytbad, beispielsweise mit Sulfat-, Chlorid-, Fluoropromat- oder Sulfamat-Elektrolyten eingesetzt. Bei diesen  
10 Verfahren ist die Erzielung einer gleichmäßigen Dicke des Zink-Nickel-Überzuges auf dem zu beschichtenden Werkstoff regelungstechnisch sehr aufwendig und in der Praxis meistens unmöglich.

15

Aus diesem Grund werden in jüngster Zeit die in der deutschen Patentschrift 37 12 511 offenbarten alkalischen Zink-Nickel-Galvanikbäder eingesetzt, die beispielsweise folgende Zusammensetzung aufweisen:

20

|      |                                               |
|------|-----------------------------------------------|
| 11,3 | g/l ZnO                                       |
| 4,1  | g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| 120  | g/l NaOH                                      |
| 5,1  | g/l Polyethylenimin.                          |

25

Die in dem Galvanikbad enthaltenen Amine dienen als Komplexbildner für die Nickelionen, welche im alkalischen Medium ansonsten unlöslich sind. Die Zusammensetzung der Bäder variiert je nach Hersteller.

30

Betrieben werden die Galvanikbäder gewöhnlich mit unlöslichen Nickelanoden. Die Zinkkonzentration wird durch Zugabe von Zink und die Nickelkonzentration durch Addition einer Nickellösung, zum Beispiel einer Nickelsulfat-Lösung, konstant gehalten.

Diese Bäder zeigen jedoch nach einigen Stunden Betrieb eine Farbänderung von ursprünglich blau-violett nach braun. Nach mehreren Tagen bzw. Wochen verstärkt sich diese Färbung und es ist eine Trennung des Bades in zwei Phasen feststellbar, wobei die obere Phase dunkelbraun ist. Diese Phase bewirkt erhebliche Störungen der Beschichtung der Werkstücke, wie beispielsweise ungleichmäßige Schichtdicken oder Bläschenbildung. Eine kontinuierliche Reinigung des Bades, d.h. ein kontinuierliches Abschöpfen dieser Schicht, ist somit unumgänglich. Diese ist aber zeit- und kostenaufwendig.

Des Weiteren kann nach einigen Wochen des Betriebs Cyanid in den Bädern nachgewiesen werden. Die Cyanidbelastung erfordert ein regelmäßiges Erneuern des Bades und eine spezielle Abwasserbehandlung, die sich erheblich auf die Betriebskosten des Bades auswirkt. Dies gilt um so mehr, als die Abwässer eine sehr hohe Organikkonzentration aufweisen und mit einem CSB-Wert von ca. 15.000 bis 20.000 mg/l die Cyanidentgiftung erschweren. Das Einhalten der vom Gesetzgeber vorgegebenen Abwasserwerte (Nickel 0,5 ppm und Zink 2 ppm) ist dann nur noch durch umfangreichen Zusatz von Chemikalien möglich.

Die Ausbildung der zweiten Phase ist auf eine Reaktion der Amine zurückzuführen, die in alkalischer Lösung an Nickelanoden zu Nitrilen (unter anderem auch zu Cyanid) umgesetzt werden. Aufgrund der Zersetzung der Amine muß dem Bad zudem kontinuierlich neuer Komplexbildner zugegeben werden, was die Kosten des Prozesses in die Höhe treibt.

Andere Anoden als Nickel-Anoden können nicht eingesetzt werden, weil diese sich in dem alkalischen Elektrolyten auflösen, was ebenfalls nachteilige Auswirkungen auf die Qualität der Beschichtung mit sich bringt.

Vor diesem Hintergrund liegt der Erfindung das Problem zugrunde, ein alkalisches Zink-Nickel-Galvanikbad zu schaffen, welches kostengünstig Zink-Nickel-Beschichtungen von hoher Qualität liefert.

- 5 Zur Lösung dieses Problems schlägt die Erfindung vor, die Anode von dem alkalischen Elektrolyt durch eine Ionenaustauschermembran zu trennen.

Durch diese Trennung wird die Reaktion der Amine an der Nickelanode vermieden, was zur Folge hat, daß keine unerwünschten Nebenreaktionen ab-  
10 laufen, die Entsorgungsprobleme bereiten oder zu einer zweiten Phase auf dem Bad absetzenden Reaktionsprodukten führen und die Qualität des Zink-Nickel-Überzuges nachteilig beeinflussen. Das aufwendige Abschöpfen dieser Schicht sowie das Erneuern des Bades wird durch die Erfindung überflüssig. Ferner ist eine erhebliche Qualitätsverbesserung der Beschichtung  
15 zu verzeichnen.

Als besonders vorteilhaft hat sich der Einsatz einer Kationenaustauschermembran aus einem perfluorierten Polymer herausgestellt, da diese einen vernachlässigbaren elektrischen Widerstand, jedoch  
20 eine hohe chemische und mechanische Widerstandsfähigkeit besitzen.

Des weiteren entfällt die Cyanidvergiftung des Abwassers, wodurch die gesamte Abwasserreinigung erheblich vereinfacht wird. Darüber hinaus wird das Auffüllen des Elektrolyten mit Komplexbildner überflüssig, da dieser sich  
25 nicht mehr zersetzt und seine Konzentration im Bad annähernd konstant bleibt. Das Verfahren wird dadurch erheblich kostengünstiger.

Das Zink-Nickelbad fungiert bei der erfindungsgemäßen Lösung als Katholyt. Als Anolyt können beispielsweise Schwefel- oder Phosphorsäure eingesetzt  
30 werden. Als Anodenmaterial kommen in der erfindungsgemäßen Galvanikzelle übliche Anoden, wie z.B. plattinierte Titan-anoden infrage, da diese nicht mehr dem basischen Zink-Nickelbad ausgesetzt sind.

Die vorliegende Erfindung wird anhand des in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert. In der Zeichnung zeigt:

5 Fig. 1 den schematischen Aufbau eines erfindungsgemäßen Galvanikbades.

10 In Fig. 1 ist eine Galvanikzelle 1 dargestellt, die eine Anode 2 und eine Kathode 3, bei der es sich um das zu beschichtende Werkstück handelt, aufweist. Der die Anode umgebende Katholyt 4 ist alkalisch und besteht aus einem Zink-Nickel-Galvanikbad bekannter Zusammensetzung, bei dem als Komplexbildner für die Nickelionen Amine eingesetzt werden. Der die Anode 2 umgebende Anolyt 5 kann beispielsweise aus Schwefel- oder Phosphorsäure bestehen. Anolyt 5 und Katholyt 4 sind durch eine perfluorierte Kationenaustauschermembran 6 voneinander getrennt. Diese Membran 6 ermöglicht einen ungehinderten Stromfluß durch das Bad, verhindert jedoch, daß der Katholyt 4, insbesondere die darin enthaltenen Amine, mit der Anode 2 in Kontakt kommt, wodurch die in der Beschreibungseinleitung ausführlich dargelegten Reaktionen einschließlich deren nachteiligen Auswirkungen vermieden werden.  
20

Patentansprüche:

- 5 1. Alkalisches Galvanikbad (1) zum Aufbringen von Zink-Nickel-Überzügen mit einer Anode (2) und einer Kathode (3), dadurch gekennzeichnet, daß die Anode von dem alkalischen Elektrolyten durch eine Ionenaustauschermembran (6) getrennt ist.
- 10 2. Galvanikbad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathode (3) durch eine perfluorierte Kationenaustauschermembran (6) von dem alkalischen Elektrolyten (4) getrennt ist.
- 15 3. Galvanikbad nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch Schwefelsäure, Phosphorsäure, Methansulfonsäure, Amidosulfonsäure und/oder Phosphonsäure als Anolyt (5).
4. Galvanikbad nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch eine plattinierte Titananode.

Walter Hillebrand GmbH & Co. KG, Westerhaar 56-58

=====

58739 Wickede/Ruhr

=====

Zusammenfassung:

- 5 Zur Vermeidung unerwünschter Nebenreaktionen in einem alkalischen Zink-Nickel-Galvanikbad wird vorgeschlagen, die Anode von dem alkalischen Elektrolyten zu trennen.

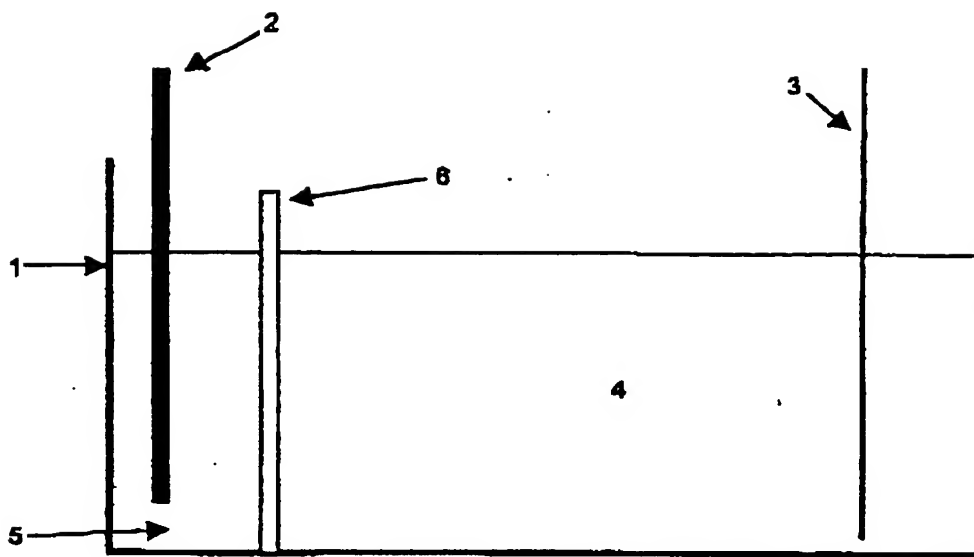


Fig. 1